

⑬ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-48978

⑤ Int. Cl.³
H 01 L 31/04

識別記号

庁内整理番号
6655-5F

⑬ 公開 昭和55年(1980)4月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 光起電力素子

② 特 願 昭53-121460

② 出 願 昭53(1978)10月4日

⑦ 発 明 者 高須賀馨

富士市鯨島2番地の1旭化成工業株式会社内

⑦ 発 明 者 荒川辰美

富士市鯨島2番地の1旭化成工業株式会社内

⑦ 発 明 者 松下文夫

富士市鯨島2番地の1旭化成工業株式会社内

⑦ 発 明 者 小林秀彦

富士市鯨島2番地の1旭化成工業株式会社内

① 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

光起電力素子

2. 特許請求の範囲

1. シラン中のグロー放電分解法によつて形成された厚さ0.5 μm ~ 5 μm の非晶質シリコン層、厚さ10 \AA ~ 1000 \AA の酸化物半導体の層、及び厚さ50 \AA ~ 200 \AA の金属膜層を順次形成してなる光起電力素子

2. 酸化物半導体が、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 BiO 、 In_2O_3 、 HfO 、 FeO 、 Cu_2O 、 BaO からなる群から少なくとも一つ選ばれたものである特許請求の範囲第1項記載の光起電力素子

3. 酸化物半導体の層が SnO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 BiO 、 In_2O_3 、 HfO 、 FeO 、 Cu_2O 、 BaO からなる群から二つ以上選ばれ、多層構造である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の光起電力素子

4. 酸化物半導体の層が還元雰囲気内で設けられたものである特許請求の範囲第1項乃至第3項何れか記載の光起電力素子

3. 発明の詳細な説明

本発明は、シラン中のグロー放電分解法で得られる非晶質シリコンを用いた新規な光起電力素子に関する。

太陽エネルギーを直接電気エネルギーに変換することができる光起電力素子、いわゆる太陽電池をエネルギー源として利用する考え方は古くからある。しかし、このエネルギー源としての太陽電池の現在に於ける最も大きな問題点は、従来の他の手段による発電方式に比して、発電コストが比較にならない程極めて高価であるという点である。従つて、太陽エネルギーを将来のエネルギー源として利用し得るようにする為に、太陽電池の大巾なコストダウンが望まれている。

最近、光起電力素子の製造方法としてシラン中のグロー放電分解法で得られる非晶質シリコンを用いると、結晶のそれに比べて、非常に薄くし得る事が報告されている。従つて半導体材料のコストダウンが計れ、又、上記非晶質シリコン膜を作成する時に必要なエネルギーを、結晶成長に必要

なエネルギーに比して非常に少なくできる為、製作コストも大巾に低減させる事が可能である。

しかし、現在のところ、シラン中のグロー放電分解法で得られた非晶質シリコンを用いた太陽電池は、未だ満足いく変換効率が得られていず、実用段階に達するに至っていない。

従つて、本発明の目的はシラン中のグロー放電分解法で得られる非晶質シリコンを用いた太陽電池のエネルギー変換効率を向上させる事にある。

本発明者らは、シラン中のグロー放電分解法で得られる非晶質シリコンを用い、新たに酸化物半導体層を追加し、非晶質シリコン-酸化物半導体-金属の構造を採用する事により、エネルギー変換効率を大巾に向上させる事を見出し、本発明をなすに至つた。

本発明の光起電力素子は、第1図に示す如く、ステンレス板、アルミニウム板、アンチモン板あるいは高濃度にドーピングしたSiの単結晶もしくは多結晶のシリコン基板等からなる導電性基板11の表面にシラン中のグロー放電分解法によつて厚さ

-3-

下する場合が多かつた。

しかるに本発明者らは、シラン中のグロー放電分解法で得られる非晶質シリコンを用いた光起電力素子に対し酸化物半導体の層を追加して、非晶質シリコン-酸化物半導体-金属の構造を適用する事によつて、短絡電流、曲線因子等の減少をきたす事なく、いちじるしく開放電圧を上昇させ得るという画期的な現象を見いだしたものである。

本発明の酸化物半導体層13としては、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 SiO 、 In_2O_3 、 NiO 、 FeO 、 Cu_2O 、 BaO が好適に用いる事ができ、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 SiO 、 In_2O_3 、 NiO 等が特に好適である事がわかつた。膜厚は、 10\AA ～ 1000\AA とすれば良い事が確かめられた。なお、上記物質は単独でも用いられるが、二種以上積層する事によつても特性が向上する事が解つた。又、上記絶縁層13を形成する際、水素ガス、シランガス等の還元雰囲気中で被覆させる事により、一層の特性向上がみられた。これは、酸化物半導体がより半導体的に作用する為であろうと思われる。

-5-

特開 昭55-48978(2)

0.5\AA ～ 3\AA の非晶質シリコン膜12を形成し、次いで厚さ 10\AA ～ 1000\AA の酸化物半導体層13を形成し、次いで光に半透明な厚さ 50\AA ～ 200\AA の金、白金、パラジウム又はクロム等の導電性金属材料から成る金属膜層14を形成した構造をとる。

一般に光起電力素子を太陽電池として利用する場合、取り出し得る電力を大きくする為には光照射時に於ける短絡電流、開放電圧及び光電流-電圧の曲線因子(フィルファクター)のそれぞれが大きい事が必要である。

従来、半導体装置の分野に於いて、MIB構造を有する素子が使用されているが、これは半導体とある種の金属との中間に絶縁層を介した接合を言う。結晶半導体を用いた従来のMIB構造光起電力素子は、半導体と金属層との中間に絶縁層を有しない通常のショットキー障壁型光起電力素子と比較して光照射時での開放電圧はかなり上昇するが、短絡電流の低下あるいは曲線因子の減少をきたす為、総合的なエネルギー変換率はむしろ低

-4-

以下に本発明による具体的な実施例について説明する。

第2図に於いて、導電性基板21はバフ仕上によつて鏡面に研磨されたステンレス板(808304)である。この導電性基板21はアルミニウム等の仕事関数の低い他のものでも良い。まず、導電性基板21を真空中で約 550°C に加熱する。その後シラン(SiH_4)とドーピングガスとしてのホスフィン(PH_3)をホスフィンのシランに対する比を100分の1として真空中に供給する。この時、真空度の圧力は0.5 Torr前後とした。次にグロー放電を発生させると導電性基板21に非晶質シリコン22が被覆を始める。第一層目のドーピングされた非晶質シリコン22を 200\AA 程度被覆させた後、導電性基板21の温度を 300°C まで下げ、シランのみを真空中に供給し、再びグロー放電を発生させ、第二層目の非晶質シリコン層23を 2\AA 程度被覆させる。以上で、導電性基板とオーミック接触を成した非晶質シリコン基板201が作成できる。次に非晶質シリコン基板

-6-

201を周知の蒸着装置又はスパッタリング装置に入れ、まず、酸化物半導体24例えばZnOを200Å程度非晶質シリコン層23の表面に被着させる。この時、非晶質シリコン基板201を適当に加熱しても良いし、水素ガス・シランガス等の還元雰囲気で行つても良い。次に金属膜層25を上記絶縁層24の表面に50Å程度被着させる。この金属膜層25は、白金、金、パラジウム等の仕事関数の大きいものが望ましい。さらに必要に応じて反射防止膜、集電極等を設け、本発明による光起電力素子が完成する。

次に酸化物半導体を多層に形成する場合の実施例を示す。

第1の実施例と同様にグロー放電分解法によつて非晶質シリコン基板201を作成し、蒸着装置に入れる。第5図に於いてまず、非晶質膜層の表面にZnO31を100Å程度被着させその後、TiO₂32を100Å程度ZnO31の表面に被着させ、絶縁層を積層構造とする。次に金属層25を、上記絶縁層32の表面に50Å程度被着させ

て完成する。

以上述べた本発明による光起電力素子の光照射時に於ける光電流-電圧特性を第4図に示す。第4図に於いて特性41は従来のショット・障壁型光起電力素子の光電流-電圧特性を示し、本発明による酸化物半導体を二層挿入した場合の特性は従来の特性41と比較して、短絡電流、曲線因子を減少させる事なく、いちじるしく開放電圧の高い特性42を示した。次に酸化物半導体を二層とした場合には、特性42よりも短絡電流が多く得られ、開放電圧は特性42と同じ特性43を示した。又、酸化物半導体を還元雰囲気中で二層形成したものは、特性43よりも高い開放電圧が得られ特性44を示した。以上の如く、本発明による光起電力素子は、絶縁層24の無い、通常のショット・障壁型光起電力素子と比べて、エネルギー変換効率の非常に良い太陽電池が得られる。

4図面の簡単な説明

第1図は本発明による光起電力素子の構造を示す断面拡大図

-7-

-8-

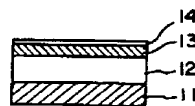
第2図は実施例-1の断面拡大図、第3図は実施例-2の断面拡大図、第4図は、本発明による光起電力素子と、従来のショット・障壁型光起電力素子の電流-電圧特性を比較する図である。

導電性基板 …… 11, 21
非晶質シリコン膜 …… 12, 22, 23
酸化物半導体層(絶縁層) …… 13, 24, 31, 32
金属膜層 …… 14, 25
本発明の酸化物半導体1層の特性 …… 42
本発明の酸化物半導体2層の特性 …… 43
本発明の酸化物半導体2層[還元雰囲気中被着] …… 44
従来のショット・障壁型光起電力素子 …… 41

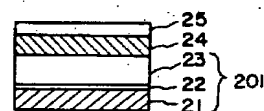
特許出願人 旭化成工業株式会社

-9-

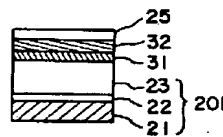
第1図



第2図



第3図



第4図

